

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-133236

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

G02F 1/17

(21)Application number : 09-207980

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : UKO TORU

MIYAGAKI EIJI

(30)Priority

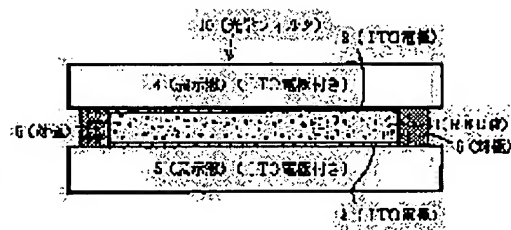
Priority number : 08257866 Priority date : 06.09.1996 Priority country : JP

(54) OPTICAL DEVICE AND ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the control of light transmittance or light reflectivity in a visible light region with low electric power consumption and to improve a low-temp. characteristic by using plural kinds of solvents for a solvent to be used for preparing a soln. of a silver salt.

SOLUTION: A RED liquid 1 contg. the silver (complex) salt as a RED (Reversible Electro-Deposition) material is sealed between transparent electrodes 2, 3 and a counter electrode 6 in contact with these electrodes. A driving voltage of DC is impressed by the prescribed time between the transparent electrodes 2, 3 and the counter electrode 6, by which an oxidation reduction reaction is effected in the silver (complex) salt on an ITO electrode (cathode) side and the silver (complex) salt is colored from transparency by Ag precipitate. The low-temp. characteristic is improved and the usable temp. range is widened by combining dimethyl sulfoxide (DME) and the solvent having good compatibility therewith and using both as the solvent mixture.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-133236

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 2 F 1/17

G 0 2 F 1/17

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-207980

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

(31) 優先権主張番号 特願平8-257866

(32) 優先日 平8(1996) 9月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 宇高 融

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 宮垣 英治

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

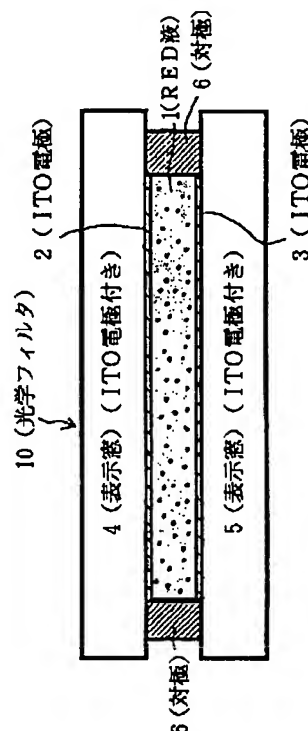
(74) 代理人 弁理士 逢坂 宏

(54) 【発明の名称】 光学装置及び電解液

(57) 【要約】

【課題】 低消費電力で非発光型の可視光域に好適であり、低温特性に優れた光学フィルタを提供すること。

【解決手段】 銀塩をDMSOと他の溶媒との混合溶媒に溶解させたRED液1を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、透明電極と対極の駆動制御（特に印加電圧）によって銀塩による銀を透明電極上に析出、溶解させる可逆な系を形成した光学フィルタ10。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀塩を溶解させた溶液からなる電解液が対向電極間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色するように構成され、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている光学装置。

【請求項2】 プロピレンカーボネート、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、エチルアセテート、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及びγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれた少なくとも2種類の溶媒が前記混合溶媒として用いられている、請求項1に記載した光学装置。

【請求項3】 前記混合溶媒が、互いに構造の異なる複数種の溶媒からなる、請求項1に記載した光学装置。

【請求項4】 前記複数種の溶媒が鎖状構造の溶媒と環状構造の溶媒とからなる、請求項3に記載した光学装置。

【請求項5】 前記混合溶媒が、ジメチルスルホキシドと他の溶媒とからなっている、請求項2に記載した光学装置。

【請求項6】 前記混合溶媒が、前記ジメチルスルホキシド：前記他の溶媒＝（60：40）～（20：80）の容量比の混合溶媒である、請求項5に記載した光学装置。

【請求項7】 前記ジメチルスルホキシドの割合が前記他の溶媒の割合と同じか或いはそれよりも多い、請求項6に記載した光学装置。

【請求項8】 前記混合溶媒が、前記ジメチルスルホキシド：前記アセトニトリル＝（50：50）～（55：45）の容量比の混合溶媒、又は、前記ジメチルスルホキシド：前記環状構造の溶媒＝（55：45）～（60：40）の容量比の混合溶媒である、請求項7に記載した光学装置。

【請求項9】 ハロゲン化銀を前記混合溶媒に溶解させた溶液が配された、請求項1に記載した光学装置。

【請求項10】 前記ハロゲン化銀の濃度が0.005～2.0mol/Lである溶液が使用されている、請求項9に記載した光学装置。

【請求項11】 前記ハロゲン化銀の溶解のために、同一又は異種のハロゲン族元素を供給可能な支持塩によって前記ハロゲン化銀が錯塩化される、請求項9に記載した光学装置。

【請求項12】 前記支持塩の濃度が銀塩濃度の1/2～5倍濃度である、請求項11に記載した光学装置。

【請求項13】 フィルタ材としての銀を析出又は溶解させるための作用電極となる透明電極が化学的又は物理的に修飾されている、請求項1に記載した光学装置。

【請求項14】 前記電解液に銀の析出又は溶解時の可逆性を高めるための添加剤が添加されている、請求項1に記載した光学装置。

【請求項15】 前記添加剤が5～200mmol/Lの割合で溶解されている、請求項14に記載した光学装置。

【請求項16】 対向電極間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色する電解液であって、銀塩を溶解させた溶液からなり、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている電解液。

【請求項17】 プロピレンカーボネート、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、エチルアセテート、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及びγ-ブチロラクトンからなる群より選ばれた少なくとも2種類の溶媒が前記混合溶媒として用いられている、請求項16に記載した電解液。

【請求項18】 前記混合溶媒が、互いに構造の異なる複数種の溶媒からなる、請求項16に記載した電解液。

【請求項19】 前記複数種の溶媒が鎖状構造の溶媒と環状構造の溶媒とからなる、請求項18に記載した電解液。

【請求項20】 前記混合溶媒が、ジメチルスルホキシドと他の溶媒とからなっている、請求項17に記載した電解液。

【請求項21】 前記混合溶媒が、前記ジメチルスルホキシド：前記他の溶媒＝（60：40）～（20：80）の容量比の混合溶媒である、請求項20に記載した光学装置。

【請求項22】 前記ジメチルスルホキシドの割合が前記他の溶媒の割合と同じか或いはそれよりも多い、請求項20に記載した光学装置。

【請求項23】 前記混合溶媒が、前記ジメチルスルホキシド：前記アセトニトリル＝（50：50）～（55：45）の容量比の混合溶媒、又は、前記ジメチルスルホキシド：前記環状構造の溶媒＝（55：45）～（60：40）の容量比の混合溶媒である、請求項22に記載した光学装置。

【請求項24】 ハロゲン化銀を前記混合溶媒に溶解させた溶液からなる、請求項16に記載した電解液。

【請求項25】 前記ハロゲン化銀の濃度が0.005

～2.0mol/Lである溶液が使用されている、請求項24に記載した電解液。

【請求項26】 前記ハロゲン化銀の溶解のために、同一又は異種のハロゲン族元素を供給可能な支持塩によって前記ハロゲン化銀が錯塩化される、請求項24に記載した電解液。

【請求項27】 前記支持塩の濃度が銀塩濃度の1/2～5倍濃度である、請求項26に記載した電解液。

【請求項28】 フィルタ材としての銀を析出又は溶解させるための作用電極となる透明電極が化学的又は物理的に修飾されている、請求項16に記載した電解液。

【請求項29】 銀の析出又は溶解時の可逆性を高めるための添加剤が添加されている、請求項16に記載した電解液。

【請求項30】 前記添加剤が5～200mmol/Lの割合で溶解されている、請求項29に記載した電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学装置（例えば、数字ないしは文字表示又はX-Yマトリックス表示などを行うための表示装置や、可視光域（波長：400～700nm）において光透過率または光反射率の制御が可能なフィルタ）及びそれに用いる電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロクロミック材料（以下、EC材料と称することがある。）は、電圧駆動型の例えば時刻表示用のデジタル時計等の表示装置に採用されている。

【0003】エレクトロクロミック表示素子（以下、ECDと称することがある。）は、非発光型の表示装置であって、電気化学調光素子として、反射光や、透過光による表示であるために、長時間の観察によっても疲労感が少ないという利点を有すると共に、比較的駆動電圧が低く、消費電力が少ないなどの利点を有する。例えば、特開昭59-24879号公報に開示されているように、液体型ECDとして可逆的に着色、消色状態を形成する有機分子系のピオロゲン分子誘導体をEC材料に用いるものが知られている。

【0004】しかしながら、ピオロゲン分子誘導体などのEC材料をECD素子に利用した場合、実機において必要とされる応答速度や、そのときの遮蔽度が不十分であり、実用化には遠かった。しかも、光量調節デバイスとしては、可視光領域（波長：400～700nm）において光透過率を制御できることが必要となるが、上記のようなEC材料では十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、ECDに置き換えて、金属塩の析出又は溶解を利用した

調光素子に着目し、銀の析出又は溶解を用いた電気化学調光素子の開発を行ってきたが、応答速度や遮蔽度においては目標どおりの値を得ることができた。

【0006】しかし、ジメチルスルホキシド（DMSO）など、凝固点の高い（DMSOは18℃）溶媒を用いた場合には、銀の析出及び溶解の可逆性は高いが、低温特性が劣悪となり、低温で溶液が凝固し易くなるという問題点が判明した。

【0007】本発明の目的は、低消費電力で駆動可能であり、可視光域において光透過率または光反射率の制御が可能であり、更に低温特性も良好な光学装置、及びそれに用いる電解液を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、AgF、AgCl、AgBr、AgI、AgSCNなどの銀塩（以下、同様）を溶解させた溶液が対向電極間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色するように構成され、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている光学装置に係るものである。

【0009】また、本発明は、対向電極間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色する電解液であって、銀塩を溶解させた溶液からなり、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている電解液も提供するものである。

【0010】本発明の光学装置及び電解液によれば、溶液を作成した際に、その溶液が可視光域（波長：400～700nm）において吸収を持たず、かつ、着色時に可視光域においてはほぼ均等な遮蔽が可能な銀（錯）塩を銀の析出又は溶解を生じさせるような可逆的なめっき、即ち、RED(Reversible Electro-Deposition)の材料として用いており、しかも、この銀（錯）塩は駆動制御によって析出－溶解の可逆性に富むものである。これに反し、銀（錯）塩からの銀の析出に関して、めっき浴として用いるシアン系溶液が従来から知られているが、シアン系溶液では、安全な作業環境の確保や、その廃液の処理の問題がある。本発明では、非シアン系の銀塩を用いる。

【0011】このように、銀（錯）塩から銀を透明電極上に析出、溶解させる可逆的な系を用いることにより、即ち、可逆的なめっき材料であるRED(Reversible Electro-Deposition)材料を用いることにより、低消費電力で非発光型の可視光域に好適な光学フィルタ等の光学装置を提供することができるのである。

【0012】そして、本発明の光学装置及び電解液（RED液）において重要なことは、銀塩の溶液を調製するのに用いる溶媒が、少なくとも2種類の溶媒（混合溶媒）からなっているため、既述したようにジメチルスル

ホキシド (DMSO) 単独の溶媒を用いた場合に低温特性が悪くて素子の動作環境が限られるという問題に対し、特に、DMSOと相性の良い溶媒とを組み合わせる両者を混合溶媒として用いることによって低温特性を向上させ、使用可能な温度範囲を広げることができる。

【0013】従って、本発明の光学装置及び電解液は、銀の析出又は溶解の可逆性は高いが温度特性に劣る溶媒を混合溶媒化して用いることによって、銀塩等の電解液成分の溶解と低温での電解液の凝固防止とに複数種の溶媒をそれぞれ寄与させることができ、寒冷地におけるデバイスの使用においても電解液が凍結しなくなる。

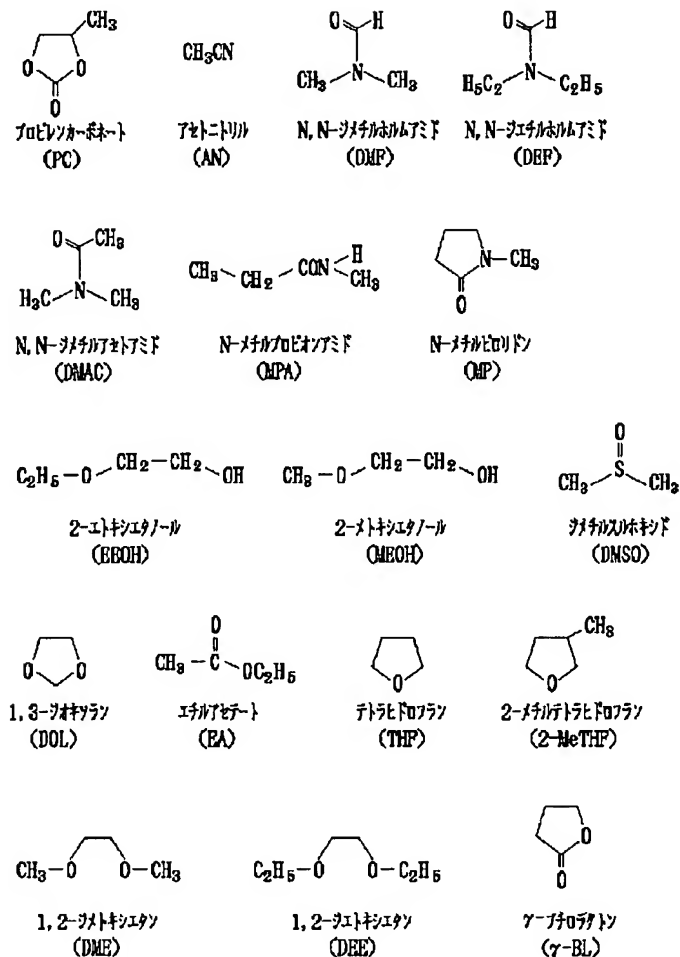
【0014】

【発明の実施の形態】本発明の光学装置及び電解液において、上記の混合溶媒として、プロピレンカーボネート (PC)、アセトニトリル (AN)、N、N-ジメチル

ホルムアミド (DMF)、N、N-ジエチルホルムアミド (DEF)、N、N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルプロピオンアミド (MPA)、N-メチルピロリドン (MP)、2-エトキシエタノール (EEOH)、2-メトキシエタノール (MEOH)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1, 3-ジオキソラン (DOL)、エチルアセテート (EA)、テトラヒドロフラン (THF)、メチルテトラヒドロフラン (MeTHF)、ジメトキシエタン (DME)、ジエトキシエタン (DEE) 及びγ-ブチロラクトン (γ-BL) からなる群より選ばれた少なくとも2種類の溶媒が用いられるのが望ましい。

【0015】上記の各溶媒の化学式を次に示す。

【化1】



【0016】この場合、前記混合溶媒が、互いに構造の異なる複数種の溶媒からなるのがよく、例えば環状構造の溶媒と非環状構造 (例えば鎖状構造) の溶媒とからなっていてよく、或いは環状構造でもヘテロ環と非ヘテロ環の組み合わせ、5員環と6員環の組み合わせ、ヘテロ原子が1種のものとの組み合わせであってよく、また非環状でも鎖状と非鎖状の組み合わせやヘテロ原子のあるものとの組み合わせなどが挙げら

れる。

【0017】前記混合溶媒としては特に、ジメチルスルホキシドと他の溶媒とからなる混合溶媒がよく、この場合、ジメチルスルホキシドの割合が他の溶媒の割合と同じか或いはそれよりも多いことが銀塩等の溶解性と低温特性を両立させる上で望ましい。例えば、-20℃で2時間保存においては、銀塩：支持電解質 (後述) = 2 : 3 としたとき、ジメチルスルホキシド：アセトニトリル

= (50:50) ~ (55:45) の容量比の混合溶媒、ジメチルスルホキシド：環状構造の溶媒 = (55:45) ~ (60:40) の容量比の混合溶媒が好ましい。ジメチルスルホキシドがあまり少ないと塩の析出が生じ易く、またあまり多いと低温での凝固が生じ易くなる。但し、この混合溶媒の組成比は、後述するように銀塩と支持電解質との割合によってはDMSO：他の溶媒 = (60:40) ~ (20:80) の範囲で変えてよい。

【0018】また、上記の銀塩としてAgBr等のハロゲン化銀を用いるのがよく、その濃度は0.005~2.0mol/Lである溶液が使用されるのがよい。

【0019】また、ハロゲン化銀の溶解のために、同一又は異種のハロゲン族元素を供給可能な支持塩（例えばハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウム、ハロゲン化カルシウム、ハロゲン化四級アンモニウム塩）によって前記ハロゲン化銀が錯塩化されることが望ましい。

【0020】この場合、支持塩の濃度が銀塩濃度の1/2~5倍濃度であるのがよい。

【0021】また、フィルタ材として動作するための銀を析出溶解させる作用電極となる透明電極（特にITO電極：酸化インジウムにスズをドーピングして得られたもの。）を化学的又は物理的に修飾することによって、透明電極への銀の析出電位を下げ、銀の析出溶解を容易とし、透明電極や溶液自身が電氣的に受ける損傷を軽減することができる。

【0022】この場合の化学的修飾法として、スズ溶液及びパラジウム溶液の二液処理法によるパラジウムでITO電極の表面処理が行われるのがよい。即ち、パラジウムによるITO電極の表面活性化処理として、ITO単独基板上にパラジウム核を析出させることでITO電極表面上の活性を高めるものである。

【0023】この場合、スズ溶液としては、塩化スズ(SnCl_2) 0.10~1.0gを0.010~0.10%のHCl 1Lに溶解させたもの、パラジウム溶液としては、塩化パラジウム(PdCl_2) 0.10~1.0gを0.010~0.10%のHCl 1Lに溶解させたものが使用可能である。

【0024】また、物理的修飾法として、銀より貴な金属をITO電極上へ蒸着する方法が採用可能である。

【0025】上記のハロゲン化銀が特に可逆性に富むヨウ化銀である場合、RED液の導電性を上げるために、ヨウ化ナトリウム(NaI)等の支持電解質（支持塩）がヨウ化銀の等濃度~20倍濃度の範囲で溶液に添加されるのがよい。

【0026】また、電解液に銀の析出又は溶解時の可逆性を高めるために、添加剤、例えばアスコルビン酸が添加されているのがよい。この添加剤は5~200mmol/Lの割合で溶解されているのがよい。

【0027】可視光領域においてほぼ均等な遮蔽が可能

な銀（錯）塩をRED材料として用いると、銀（錯）塩からの析出、溶解において、析出電極から銀が溶解するときに生じる副生物によって溶液系が濁されて、溶液の透明度を維持し難いことがある。

【0028】この問題について検討を加えたところ、銀（錯）塩をRED材料として用いたとき、析出銀を溶解させる際に発生するヨウ素が溶液を濁すことがあることが判明した。そこで、その問題点を解決するために、析出ヨウ素をイオン状態に還元する還元剤を添加することによって、溶液の黄濁化を防ぐことができたのである。

【0029】従って、RED液として、ハロゲン化銀を溶解させ、還元剤を添加した溶液を用いることが望ましい。

【0030】特に、ヨウ化銀を用い、更にヨウ化ナトリウムを添加した系において、析出銀の溶解時に発生するヨウ素の析出を抑制し、RED液の透過率の低下を防ぎ、かつ、ヨウ素発生による浴組成の変化を抑えるために、還元剤としてアスコルビン酸及び／又は塩化スズを用いることがよい。この場合、還元剤はハロゲン化銀の等濃度~倍濃度の範囲で添加されるのが望ましい。

【0031】消色状態のときに、溶液は可視光領域に吸収を持たないこと、また、着色、消色用基板電極は光学フィルタとして動作させるために、可視光領域に吸収が少なく、かつ吸収がほぼ均一となるITO電極を用いることが望ましい。

【0032】そして、RED液を用いて着色、消色状態を繰り返すとき、デバイスが微小なために溶液系を攪拌することができない。そこで、銀の析出と溶解：デポジション (deposition) / ディソリューション (dissolution) の反応の定量化が容易な電流制御で駆動することがよい。

【0033】このような電流制御による着色-消色の駆動法として、着色-消色速度（銀の析出、溶解速度）を上げるために、高電流値から低電流値へと矩形に変化する電流による駆動法を用いることがよい。或いは、銀の析出、溶解を繰り返すことによる基板の損傷を軽減させるために、低電流値から高電流値へと矩形に変化する電流による駆動法を用いることもよい。

【0034】次に、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。

【0035】図1及び図2は、本発明による光学フィルタの一例10を概略的に示すものである。

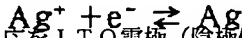
【0036】本例の光学フィルタ10によれば、セルを構成する一対の透明基板（例えばガラス板）4と5が一定の間隔を置いて表示窓として配置され、各基板の内面には、少なくとも一方が着色用電極又は消色用電極となる作用電極（例えばITO電極）2と3とが対向して設けられている。

【0037】また、対極6は、基板4及び5の全周にスペーサを兼ねて設けられ、例えば銀板が使用される。な

お、図示省略したが、参照電極としては例えば銀線が設けられている。

【0038】そして、対向電極2-3間には、これらの電極に接してRED材料としての銀（錯）塩を含有するRED液1が封入されている。対向電極2及び3に所定時間だけ直流の駆動電圧（対極6との間の電圧）を印加することによって、銀（錯）塩に

【化2】



なる酸化還元反応をITO電極（陰極側）において生じさせ、Ag析出物により透明から着色させる。

【0039】こうして電極上にAgを析出させることによって、表示窓からはAg析出物による特定の色を観察でき、フィルタ材となる。そして、この着色によるフィルタ作用、即ち、可視光の透過率（又は着色の濃淡）は電圧の大きさ又はその印加時間と共に変化し、これを制御することによって透過率可変フィルタとして機能させることができる。また、この着色により可視光の反射光も変化するので、同様に反射率可変フィルタとして機能させることもできる。

【0040】この光学フィルタ10は、対向電極2及び3をセル内のほぼ全面に有していてもよいが、実際には、例えば図3及び図4に示す如くに構成することができる。

【0041】即ち、透明基板4及び5に設けられるITOの対向電極はそれぞれ、中心部2a、3aと、この周りに微小間隔を置いて同心円状に配されたリング状電極2b、3b、2c、3c、2d、3d、2e、3eとに分割されている。最外周の対向電極2e、3eの周囲には電位補償用の銀の対極6A、6Bが設けられている。

【0042】これらの各電極2a、3a、2b、3b、2c、3c、2d、3d、2e、3e、6A、6Bはそれぞれ、各駆動電源8A、8B、8C、8D、8E、8Fにクロム細線等からなる配線9A、9B、9C、9D、9E、9Fによって接続されている。

【0043】そして、透明基板4-5はスペーサ7（これは図1では対極6が兼ねている。）によって所定間隔に配置され、その間隔内にRED液1が封入されている。

【0044】RED液1は、印加される電圧の大小に応じて酸化還元反応（即ち、濃度）が制御されるものであるから、上記した各分割電極2a及び3a、2b及び3b、2c及び3c、2d及び3d、2e及び3eに印加される電圧（それぞれ V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 とする。）によって、各分割電極の陰極上におけるEC液からの銀の析出量を変化させることができる（なお、対極6A及び6Bにも電位補償用の電圧 V_6 が印加される）。

【0045】従って、仮にすべての電圧を等しくすれば（ $V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V_5$ ）、EC液1の全域に

亘って一様に着色させることができ、かつ、電圧に応じて濃度の程度を一様に変化させることができる。

【0046】また、各電極への印加電圧を異ならせ、例えば $V_1 < V_2 < V_3 < V_4 < V_5$ とすれば、中心部から周辺へ行くに従って着色濃度が大きくなる（換言すれば透過率が小となる）。これは、テレビカメラ等のCCD（電荷結合素子）用の光学絞り等として有用であり、CCDの集積度の向上に十分に対応できるものである。印加電圧を上記とは逆の順にすれば、中心部から周辺にかけて透過率が大きくなる。

【0047】このように、分割電極への印加電圧によって、様々なパターンで濃淡若しくは階調性を制御でき、光学フィルタとして有用となり、その使用状態の範囲が広がる。

【0048】以上に説明したように、本例によれば、従来のEC材料とは全く異なる着想に基いて、銀塩からなるRED材料を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、対向電極の駆動制御（特に印加電圧）によってRED材料の着色時の濃淡を変化させることができ、この特徴を利用し、光学フィルタに階調をつけることが可能となったのである。従って、RED材料の使用によって、微細で消費電力が少なくすみ、光量調節デバイスとして、メカニカルに作動させていた従来の可変NDフィルタの能力以上のフィルタを提供することができる。

【0049】

【実施例】次に、本発明を実施例について更に詳しく説明する。以下の実施例では、図1及び図2に示した例のように構成された光学フィルタを用いた。

【0050】**実施例1**（ハロゲン化銀AgXを使用した素子の駆動試験）

可逆な銀の析出、溶解の系の検討に、ハロゲン化銀を用いた。この例においては、銀（錯）塩のなかでも可逆性に富む臭化銀（AgBr）を用いた。

【0051】この例では、銀の析出電位を知るために、定電位における透過率の変化を調べた。溶媒として、ジメチルスルホキシド（DMSO）：アセトニトリル（AN）＝1：1の混合溶媒を用いた。臭化銀濃度は500mmol/Lとし、これを溶解することと導電率を上げる目的で、ヨウ化ナトリウム（NaI）を750mmol/L溶解させ、またアスコルビン酸を50mmol/L添加した。この溶液をRED液（電解液）として用いた。

【0052】透過率の変化の追跡は、セル電圧を一定にし、電圧印加時間により行った。即ち、駆動は定電位駆動法で行い、銀の析出には-0.8V（cell voltage）、2sec、溶解には+1.0V（cell voltage）、2secとした。ここでも、作用電極にITO電極、参照極に銀線、対極に銀板を用いた。

【0053】結果を図5及び図6に示すが、電圧印加に

伴って、陰極上にAgの析出が進行し、透過率が低下することが分かり、遮蔽性が可視光域（400～700nm）全域に亘って十分となる。そして、電圧の極性を逆にすると、析出銀の溶解によって透過率が上昇する。こうした透過率の変化から、銀の析出、溶解は可逆性に富んでいる。

【0054】実施例2（低温保存試験）

例1において、DMSO：他の溶媒＝1：1の種々の混合溶媒を用いて電解液を作製し、そのときの低温保存特性について比較検討を行った。その結果を下記の表1に示すが、○は不凍であること、×は凝固又は塩（NaI）の析出が生じることを意味する。

【0055】

表1

DMSOに混合する 他の溶媒	低温保存条件	
	-10℃, 2hours	-20℃, 2hours
AN	○	○
γ -BL	○	○
DMAC	○	×～○
NMP	○	×～○
PC	○	×～○
DOL	○	○

この表中、AN：アセトニトリル、 γ -BL： γ -ブチロラクトン、
DMAC：N，N-ジメチルアセトアミド、
NMP：N-メチルピロリドン、PC：プロピレンカーボネート、
DOL：1，3-ジオキソラン

【0056】この結果から、DMSOに他の溶媒を混合した混合溶媒を用いると、電解液が低温で凝固し難く、低温特性が向上することが分かる。なお、DMSO単独では、上記の低温保存条件のいずれでも電解液が凝固した。

【0057】実施例3（適切な混合溶媒の選択）

実施例1のRED液（電解液）において、使用する混合溶媒の配合比や溶質濃度を決定するための最適化を行った。DMSO：ANの混合比を種々に変化させ、AgBr 500mmol/L、NaI 750mmol/Lとしたときの電解液を一對の電極間に挟み、1K～100KHz程度の高周波をかけ、電解液の導電率を-20℃（1000/T \approx 3.95）、室温（1000/T \approx

3.41）、60℃（1000/T \approx 3.00）においてそれぞれ2時間保存後に測定し、結果を図7に示した。

【0058】また、DMSO：ANの混合比を種々変化させた電解液について、-20℃で2時間保存後の保存特性と室温でのハンドリングのし易さ（混合溶媒化してセルへ充填する際に混合比が変化しにくいこと）を調べ、その結果を下記の表2に示した。ここでは、「塩の析出」はNaIの析出を意味し、ハンドリングのし易さについては◎は最良、○は良好、△はやや不良、×は不良をそれぞれ意味する。

【0059】

表2

DMSO/AN(容量比)	-20℃保存	室温でのハンドリングのし易さ
45:55	塩の析出が生じる ことあり	×
50:50	不凍	△
55:45	不凍	◎
60:40	一部凝固が生じる ことあり	○
80:20	凝固を生じることあり	○

【0060】この測定結果から、低温になれば導電性が低下し易く、またDMSO比が増えると凝固の発生や導電性低下により低温特性が悪くなり易いが、支持電解質を溶解させるためには十分なDMSO濃度が必要である。また、DMSO濃度をあまり低くすると、低温保存において塩(NaI:以下、同様)が析出し易いことも分かった。従って、低温特性と溶解性の両面から、DMSO:AN=(50:50)～(55:45)が良く、特にDMSO:AN=55:45が最適であることが分かった。

【0061】次に、DMSO:AN=55:45に固定して、銀塩と支持電解質の濃度を種々に変化させ、定電流(φ7mm)での銀析出を行った場合に作用電極-参照電極間の電位を測定し、この測定電位に対応した分極比較を行った。その結果を図8に示す。

【0062】この測定結果より、最も分極の小さいAgBr 650mM、NaI 700mMが最適であるが、可逆性に乏しいため、2番目に分極の小さいAgBr 500mM、NaI 750mMが最適値であることが分かった。

【0063】実施例4(溶質の溶解性)

次に、DMSOと他の溶媒との混合比を50:50と固定し、かつ実施例3で述べた銀塩:支持電解質=500mM:750mMの比率を固定し、銀塩種と支持電解質種とを種々の組み合わせで変えたところ、室温において下記の表3、表4、表5に示す結果が得られた。ここでは、◎は易溶、○は溶解、△は難溶、×は不溶を示し、-は測定データなしを示す。

【0064】

表3

AN	NaI	NaBr	LiI	LiBr
AgI	-	◎	-	◎
AgBr	◎	-	○	-

【0065】

表4

PC	NaI	NaBr	LiI	LiBr
AgI	-	×	-	◎
AgBr	△	-	○	-

【0066】

表5

DOL	NaI	NaBr	LiI	LiBr
AgI	—	×	—	⊙
AgBr	△	—	○	—

【0067】これらの結果から、DMSOとANとの混合溶媒では、AgIとNaBr又はLiBr、AgBrとNaI又はLiIの組み合わせが良いことが分かる。同様に、DMSOとPCとの混合溶媒では、AgIとLiBr、AgBrとLiIの組み合わせが良く、またDMSOとDOLとの混合溶媒では、AgIとLiBr、AgBrとLiIの組み合わせが良いことが分かる。

【0068】実施例5（他の適切な混合溶媒の選択）
実施例1のRED液（電解液）において、DMSOと混合する他の溶媒の種類やその配合比（容量比）を種々に変化させ、-20℃で2時間保存後の保存特性を調べ、その結果を下記の表6～表11（但し、表中の—は測定データなしを表す。）に示した。但し、PC：プロピレンカーボネート、DME：1，2-ジメトキシエタン、DEE：1，2-ジエトキシエタン、DMF：N，N-ジメチルホルムアミド、DOL：1，3-ジオキソラン、DMAC：N，N-ジメチルアセトアミドである。また、下記において「凝固」や「析出」とは、凝固や析出が全部生じる場合以外にも、凝固や析出が生じることがある場合も含む意味である（以下、同様）。

【0069】

表6

DMSO/PC(容量比)	-20℃保存
50:50	塩の析出
55:45	一部凝固
60:40	不凍
70:30	凝固

【0070】

表7

DMSO/DME(容量比)	-20℃保存
50:50	塩の析出
55:45	塩の析出
60:40	塩の析出
70:30	塩の析出

【0071】

表8

DMSO/DEE(容量比)	-20℃保存
50:50	塩の析出
55:45	塩の析出
60:40	塩の析出
70:30	塩の析出

【0072】

表9

DMSO/DMF(容量比)	-20℃保存
50:50	—
55:45	—
60:40	—
70:30	凝固

【0073】

表10

DMSO/DOL (容量比)	-20℃保存
50:50	塩の析出
55:45	不凍
60:40	不凍
70:30	凝固

【0074】

表11

DMSO/DMAC(容量比)	-20℃保存
50:50	塩の析出
55:45	——
60:40	一部凝固
70:30	凝固

【0075】以上の結果から（上記の表2の結果も考慮すると）、ジメチルスルホキシドと他の溶媒とからなる混合溶媒として、ジメチルスルホキシドの割合が他の溶媒の割合よりも多いことが銀塩や支持塩等の溶解性と低温特性を両立させる上で望ましい。

【0076】この場合、前記混合溶媒が、互いに構造の異なる複数種の溶媒からなるのがよく、例えば鎖状構造の溶媒（上記ではDMSO）と環状構造の溶媒（上記ではPC、DOL）とからなっているのがよい。DMSOとANとの混合溶媒も、前者が炭化水素基（メチル基）を2個有して鎖状構造であるが、後者は炭化水素基（メチル基）を1個有しているに過ぎないので鎖状構造とは言えないこと、前者の炭化水素基はイオウ原子（ヘテロ原子）を介して結合していることにおいて、両者は構造的に異なっている。

【0077】そして、溶媒の配合比として、ジメチルスルホキシド：アセトニトリル＝（50：50）～（55：45）の容量比の混合溶媒、ジメチルスルホキシド：環状構造の溶媒＝（55：45）～（60：40）の容量比の混合溶媒が好ましい。ジメチルスルホキシドがあまり少ないと塩の析出が生じ易く、またあまり多いと低温での凝固が生じ易くなる。ここで、塩の析出は、NaIの析出によるものと見られ、また、塩が析出しているものでも、電解液が不凍の場合があり、凝固する場合もあった。

【0078】実施例6（溶質濃度による適切な混合溶媒）

実施例1のRED液（電解液）において、DMSOと混合する他の溶媒の種類やその配合比（容量比）、及び溶質濃度を種々に変化させ、-30℃で12時間保存後の保存特性を調べ、その結果を下記の表12～表16（但し、表中の—は測定データなしを表す。）に示した。

【0079】

表12

DMSO:AN	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgBr (mM)	453	363	273	180	90
NaI (mM)	680	545	410	270	136
-30℃、12hr	不凍	不凍	不凍	不凍	—

【0080】

表13

DMSO:PC	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgBr (mM)	453	363	273	180	90
NaI (mM)	680	545	410	270	136
-30℃、12hr	不凍	不凍	不凍	不凍	—

【0081】

表 1 4

DMSO:AN	50 : 50	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90
A g I (mM)	453	363	273	180	90
L i B r (mM)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	不 凍	不 凍	不 凍	不 凍	—

【0082】

表 1 5

DMSO:PC	50 : 50	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90
A g I (mM)	453	363	273	180	90
L i B r (mM)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	凝 固	不 凍	不 凍	不 凍	—

【0083】

表 1 6

DMSO:DOL	50 : 50	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90
A g I (mM)	453	363	273	180	90
L i B r (mM)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	不 凍	不 凍	不 凍	不 凍	—

【0084】これらの結果から、前記混合溶媒が、上記したようにDMSOと他の溶媒とからなっているのがよいが、電解質溶液の溶質としての銀塩と支持電解質との比率によって、低温特性が良好となる混合溶媒の混合比が変化し、特に支持電解質の比率が少なくなる（これに伴って銀塩量も少なくなる）と、DMSOの割合を上述したものよりも少なくし、他の溶媒との混合比を50 : 50～20 : 80（容量比）まで拡大しても低温での不凍状態を保持することができる。

【0085】以上、本発明の実施例を説明したが、上述の実施例は本発明の技術的思想に基いて更に変形が可能である。

【0086】例えば、上述したRED材料、特に溶媒の種類やRED液成分の組み合わせ、濃度等は種々変更してよく、銀塩も上述に例示したものに限られない。

【0087】また、ITO電極パターンを含む光学フィルタの構造をはじめ、各構成部分の材質、更には駆動方法も上述したものに限定されることはない。例えば、フィルタ構造として、図3に示した如き電極パターンをストライプ状、格子状等のように種々に変化させてもよいし、各分割電極毎に異なるRED液のセルを分割して並

置することもできる。

【0088】また、上述の光学フィルタは、公知の他のフィルタ材（例えば有機系のエレクトロクロミック材、液晶、エレクトロルミネッセンス材）と組み合わせる等も可能である。また、この光学フィルタは、CCDの光学絞り用をはじめ、各種光学系、更には電子写真複写機や光通信機器等の光量調節用としても広く適用可能である。

【0089】

【発明の作用効果】本発明は上述した如く、従来のRED材料とは全く異なる着想に基いて、銀塩を含有するRED液を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、対向電極の駆動制御（特に印加電圧）によって銀塩による銀を透明電極上に析出、溶解させる可逆な系を形成している。従って、RED材料を用いて、低消費電力で非発光型の可視光域に好適な光学装置を提供することができる。

【0090】また、銀塩の溶液を調製するのに用いる溶媒が、少なくとも2種類の溶媒（混合溶媒）からなっているため、ジメチルスルホキシド（DMSO）単独の溶媒を用いた場合に低温特性が悪くて素子の動作環境が限

られるという問題に対し、特に、DMSOと相性の良い溶媒とを組み合わせることで両者を混合溶媒として用いることによって低温特性を向上させ、使用可能な温度範囲を広げることができる。従って、本発明の光学装置及び電解液は、銀の析出又は溶解の可逆性は高いが温度特性に劣る溶媒を混合溶媒化して用いることによって、寒冷地におけるデバイスの使用においても電解液が凍結しなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく光学フィルタの一例の概略断面図である。

【図2】同光学フィルタの概念図である。

【図3】同光学フィルタの具体例のITO電極パターン図である。

【図4】同具体例の光学フィルタの概略断面図である。

【図5】本発明の実施例1の光学フィルタの着色時の透過率変化を示すスペクトル図である。

【図6】同実施例の光学フィルタの消色時の透過率変化を示すスペクトル図である。

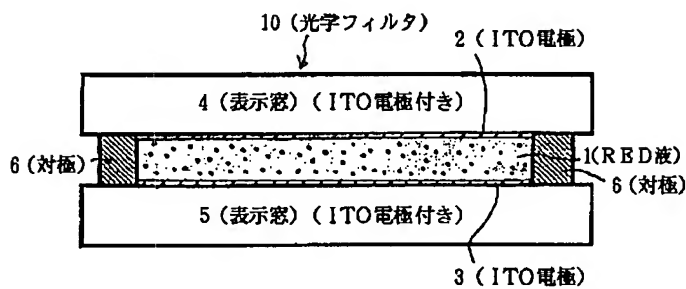
【図7】本発明の他の実施例の光学フィルタにおいて使用する混合溶媒の配合比を変化させたときの導電率の温度依存性を示すグラフである。

【図8】同光学フィルタにおいて電解液の溶質濃度を変化させたときの電流-電圧特性を示すグラフである。

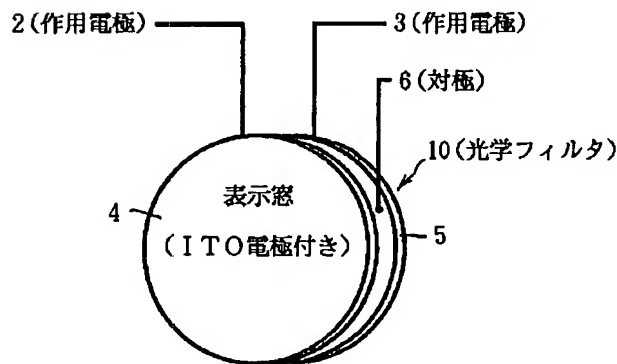
【符号の説明】

1…RED液（銀塩含有液）、2、2a～2e、3、3a～3e…ITO電極、4、5…表示窓（透明基板）、6、6A、6B…対極、7…スペーサ、8A～8F…電源、10…光学フィルタ

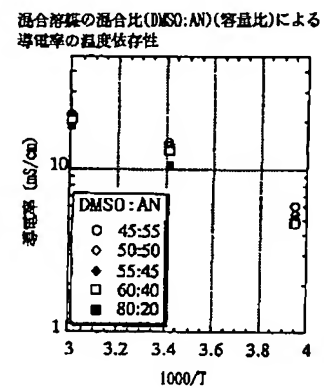
【図1】



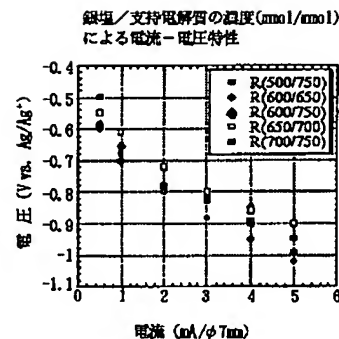
【図2】



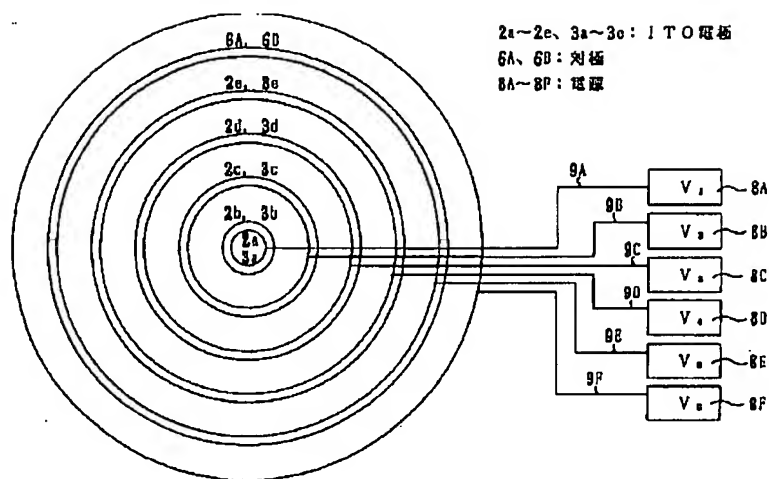
【図7】



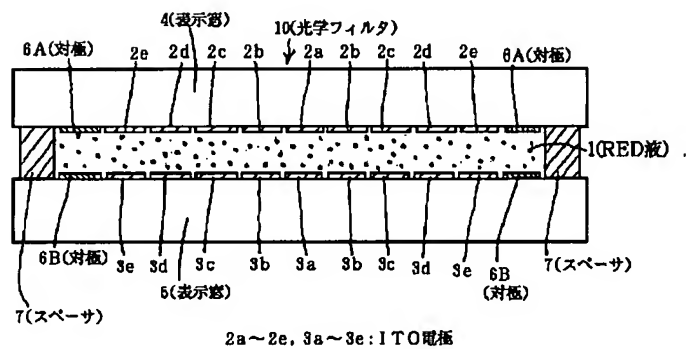
【図8】



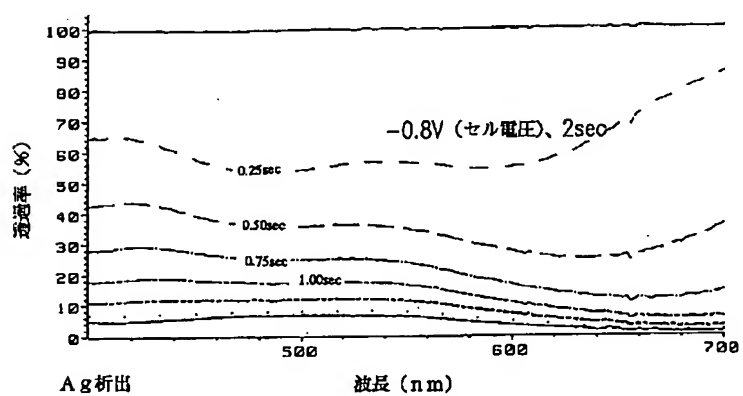
【図3】



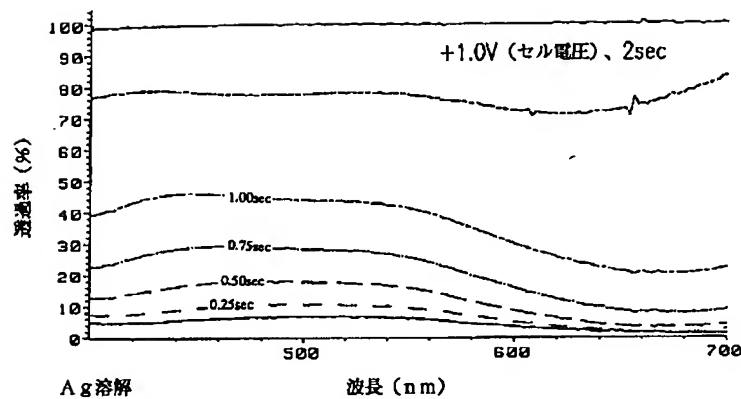
【図4】



【図5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成9年8月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 銀塩を溶解させた溶液からなる電解液が作用電極と対極との間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色するように構成され、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている光学装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項16

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項16】 作用電極と対極との間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色する電解液であって、銀塩を溶解させた溶液からなり、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている電解液。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、AgF、AgCl、AgBr、AgI、AgSCNなどの銀塩（以下、同様）を溶解させた溶液が作用（透明）電極と対極との間に配され、これらの電極の駆動制御により

銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色するように構成され、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている光学装置に係るものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】また、本発明は、作用（透明）電極と対極との間に配され、これらの電極の駆動制御により銀の析出又は溶解を生じさせ、これによって着色又は消色する電解液であって、銀塩を溶解させた溶液からなり、前記銀塩を溶解させるための溶媒として、少なくとも2種類の溶媒からなる混合溶媒が用いられている電解液も提供するものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】前記混合溶媒としては特に、ジメチルスルホキシドと他の溶媒とからなる混合溶媒がよく、この場合、ジメチルスルホキシドの割合が他の溶媒の割合と同じか或いはそれよりも多いことが銀塩等の溶解性と低温特性を両立させる上で望ましい。例えば、 -20°C で2時間保存においては、銀塩：支持電解質（後述）＝2：3としたとき、ジメチルスルホキシド：アセトニトリル＝（50：50）～（55：45）の容量比の混合溶媒、ジメチルスルホキシド：環状構造の溶媒＝（55：45）～（60：40）の容量比の混合溶媒が好ましい。ジメチルスルホキシドがあまり少ないと塩の析出が生じ易く、またあまり多いと低温での凝固が生じ易くな

る。但し、この混合溶媒の組成比は、後述するように銀塩及び支持電解質の割合によってはDMSO：他の溶媒＝（60：40）～（20：80）の範囲で変えてよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

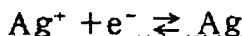
【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】そして、透明電極2及び3と対極6との間には、これらの電極に接してRED材料としての銀

（錯）塩を含有するRED液1が封入されている。透明電極2及び3と対極6との間に所定時間だけ直流の駆動電圧を印加することによって、銀（錯）塩に

【化2】



なる酸化還元反応をITO電極（陰極側）において生じさせ、Ag析出物により透明から着色させる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】この光学フィルタ10は、透明電極2及び3をセル内のほぼ全面に有していてもよいが、実際には、例えば図3及び図4に示す如くに構成することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】即ち、透明基板4及び5に設けられるITOの透明電極はそれぞれ、中心部2a、3aと、この周りに微小間隔を置いて同心円状に配されたリング状電極2b、3b、2c、3c、2d、3d、2e、3eとに分割されている。最外周の透明電極2e、3eの周囲には電位補償用の銀の対極6A、6Bが設けられている。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】RED液1は、印加される電圧の大小に応じて酸化還元反応（即ち、濃度）が制御されるものであるから、上記した各分割電極2a及び3a、2b及び3b、2c及び3c、2d及び3d、2e及び3eに印加される電圧（それぞれ V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 とする。）によって、各分割電極の陰極上におけるEC液

からの銀の析出量を変化させることができる。なお、対極6A及び6Bにも電位補償用の電圧 V_6 が印加される。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】以上に説明したように、本例によれば、従来のEC材料とは全く異なる着想に基いて、銀塩からなるRED材料を光学機器の光量調節のためのフィルタ材として用い、透明電極と対極の駆動制御（特に印加電圧）によってRED材料の着色時の濃淡を変化させることができ、この特徴を利用し、光学フィルタに階調をつけることが可能となったのである。従って、RED材料の使用によって、微細で消費電力が少なくすみ、光量調節デバイスとして、メカニカルに作動させていた従来の可変NDフィルタの能力以上のフィルタを提供することができる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】次に、DMSO：AN＝55：45に固定して、銀塩と支持電解質の濃度を種々に変化させ、直径7mm（φ7mm）の作用電極に定電流での銀析出を行った場合に作用電極－参照電極間の電位を測定し、この測定電位に対応した分極比較を行った。その結果を図8に示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】この測定結果より、最も分極の小さいAgBr 650mmol/L 、NaI 700mmol/L が最適であるが、可逆性に乏しいため、2番目に分極の小さいAgBr 500mmol/L 、NaI 750mmol/L が最適値であることが分かった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例4（溶質の溶解性）

次に、DMSOと他の溶媒との混合比を50：50と固定し、かつ実施例3で述べた銀塩：支持電解質＝500mmol：750mmolの比率を固定し、銀塩種と支持電解質種とを種々の組み合わせで変えたところ、室温

において下記の表3、表4、表5に示す結果が得られた。ここでは、◎は易溶、○は溶解、△は難溶、×は不溶を示し、－は測定データなしを示す。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】

表12

DMSO:AN	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgBr (mmol)	453	363	273	180	90
NaI (mmol)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	不凍	不凍	不凍	不凍	－

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】

表13

DMSO:PC	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgBr (mmol)	453	363	273	180	90
NaI (mmol)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	不凍	不凍	不凍	不凍	－

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】

表14

DMSO:AN	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgI (mmol)	453	363	273	180	90
LiBr (mmol)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	不凍	不凍	不凍	不凍	－

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】

表15

DMSO:PC	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgI (mmol)	453	363	273	180	90
LiBr (mmol)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	凝固	不凍	不凍	不凍	—

【手続補正18】

【補正方法】変更

【補正対象書類名】明細書

【補正内容】

【補正対象項目名】0083

【0083】

表16

DMSO:DOL	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
AgI (mmol)	453	363	273	180	90
LiBr (mmol)	680	545	410	270	136
-30℃、12Hr	不凍	不凍	不凍	不凍	—

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】これらの結果から、前記混合溶媒が、上記したようにDMSOと他の溶媒とからなっているのがよいが、電解質溶液の溶質の一部をなす銀塩と支持電解質

の両者を合わせた溶質濃度によって、低温特性が良好となる混合溶媒の混合比が変化する。特に両者を合わせた溶質の濃度が少なくなる（支持電解質の量を少なくし、これに伴って銀塩量も少なくなる）と、DMSOの割合を上記したものよりも少なくし、他の溶媒との混合比を50:50～20:80（容量比）まで拡大しても低温での不凍状態を保持することができる。